

The Preparations of Thorium, Uranium,
Neptunium, Plutonium and Americium Complex
Compounds (トリウム,ウラン,ネプノニウム,プルト
ニウム,アメリシウム錯化合物の合成に関する研究)

著者	星 三千男
号	366
発行年	1972
URL	http://hdl.handle.net/10097/23746

氏名・(本籍)	ほし 星	み 三	ち 千	お 男
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	3	6
学位授与年月日	昭和	4	7	年
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和39年3月			
	東北大学理学部化学科卒業			
学位論文題目	The Preparations of Thorium, Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium Complex Compounds (トリウム, ウラン, ネプツニウム, プルトニウム, アメリシウム 錯化合物の合成に関する研究)			
論文審査委員	(主査)			
	教授 塩川 孝 信	教授 鈴木 信 男		
		助教授 八 木 益 男		
		助教授 吉 原 賢 二		

論 文 目 次

1. 序 論
2. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンによるトリウム, プルトニウム(Ⅳ)炭酸錯体の沈殿
3. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンによるトリウム, ウラン(Ⅵ), ネプツニウム(Ⅵ), プルトニウム(Ⅳ), (Ⅵ), アメリシウム(Ⅵ), 硫酸錯体の沈殿
4. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンによるウラン(Ⅵ)ーペルオキシ錯体の沈殿
5. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンによるトリウム, ウラン(Ⅵ), プルトニウム(Ⅳ), アメリシウム(Ⅲ)酒石酸錯体の沈殿
6. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンによるトリウム, ウラン(Ⅵ), プルトニウム(Ⅳ)の定量
7. ヘキサウレアクロム(Ⅲ)イオンによるトリウム, ウラン(Ⅳ), プルトニウム(Ⅳ)シュウ酸錯体の沈殿
8. 総 括

論 文 内 容 要 旨

アクチニド元素の化学では、トリウム、ウランあるいはプルトニウムの諸元素が核燃料として利用されること、軽いアクチニド元素が種々の酸化状態を取り得ることから、溶液中の挙動、錯体の合成、固体化合物の調製など広範囲にわたる研究が進められている。この分野の研究では、アクチニド元素がすべて放射性であり、多くは人工的に合成しなければならず、さらに取り扱いに細心の注意を要するという点で、多くの制約が今日もつきまとっている。

我国で可秤量の超ウラン元素を取り扱えるようになって以来、著者もこの分野での研究に従事してきた。本研究はトリウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムおよびアメリシウムの原子炉化学的基幹元素の炭酸一、硫酸一シュウ酸錯体などを、多価コバルト、あるいはクロムカチオンにより固定、沈殿させる手法でこれら錯体を実証すると共に、一連の新化合物を見出した。本論文はその結果をまとめたものである。本論文の第Ⅱ章では、アクチニド元素-炭酸錯体系、第Ⅲ章ではアクチニド元素-硫酸錯体系での酸化数変化による沈殿生成の有無、得た沈殿の化学的性質を論じた。第Ⅳ章 ウラン(VI)-ペルオキシ錯体系、第Ⅴ章 アクチニド元素-酒石酸錯体系では、沈殿生成の有無、若干の構造上の考察をも行った。第Ⅵ章ではアクチニド元素-炭酸並びに硫酸錯体系の沈殿が水に難溶である性質をトリウム、ウラン、プルトニウムの重量分析、放射分析に適用しその結果を論じた。第Ⅶ章ではアクチニド元素-シュウ酸錯体系にヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンのかわりにヘキサウレアクロム(Ⅲ)イオンを使用した実験結果を論じた。

これらの各系は適当な条件下でアクチニド元素が水溶液中で大きな負電荷をもつ錯イオンとして存在すると考えられるために選んだ。アクチニド元素が大きく荷電した錯陰イオンとして存在すれば、大きく荷電した陽イオン、即ち今回使用したヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンあるいはヘキサウレアクロム(Ⅲ)イオン間に、クーロン引力が働いて、沈殿が得られるはずである。本研究はこの観点に基づいて行った。

1. アクチニド元素 - 炭酸錯体系

この系においては以前に、トリウムとウラン(VI)の化合物が知られている。著者はプルトニウム(Ⅳ)、ネプツニウム(V)、アメリシウム(Ⅲ)の沈殿挙動を調べた。プルトニウム(Ⅳ)はトリウムと同じように $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の沈殿を生成する。沈殿の量は $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ イオン並びに炭酸イオン濃度に依存して変化する。一方ネプツニウム(V)とアメリシウム(Ⅲ)ではプルトニウムのような化合物は沈殿しない。トリウムのX線回折パターンとプルトニウムのそれとの類似性からトリウム化合物で明かにされているように5個の炭酸イオン、1個の水分子が金属にプルトニウムに配位していると結論される。トリウムとウラン(VI)化合物の電子顕微鏡写真は両方とも針状結晶であることを示す。

2. アクチニド元素 - 硫酸錯体系

硫酸イオンはアクチニド元素との錯形成能力は炭酸イオンよりはるかに劣る。この系の実験はい

ずれも pH 2～4で行った。炭酸系の場合と同様に、沈殿の得られたものはⅣ価のトリウム，プルトニウム，Ⅵ価のウラン，ネプツニウム，プルトニウム，アメリシウムである。Ⅲ価のアメリシウム，Ⅴ価のネプツニウムでは沈殿は得られない。硫酸イオン濃度に対する沈殿生成の依存性は低く比較的高濃度においても，上澄液中に残るアクチニド元素の量は少い。Ⅳ価の場合の化合物型は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 [\text{Me}(\text{SO}_4)_5] n \text{H}_2\text{O}$ であり，Ⅵ価の場合は $\{ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{HSO}_4 \}_2 [\text{MeO}_2(\text{SO}_4)_3] n \text{H}_2\text{O}$ である。同一酸化状態の各種のアクチニド元素から得られた沈殿の間に同形の関係があることはX線回析パターンから確認した。Ⅵ価の化合物は，ダイヤモンド型の立方晶に属する結晶であり，格子定数はウラン化合物 10.80\AA ，ネプツニウム 10.74\AA ，プルトニウム 10.70\AA ，アメリシウム化合物 10.74\AA である。プルトニウム，アメリシウムのⅥ価の状態は不安定であり，この酸化状態の化合物を得ることは比較的困難である。著者のこの研究では比較的簡単にⅥ価のプルトニウム，アメリシウム化合物が得られ，この方法の特長をあらわしている。炭酸ナトリウム水溶液中にこれらⅥ価の化合物を溶解して得た吸収スペクトルはそれぞれのⅥ価に相当する独特なピークを与えた。このこともⅥ価の化合物の確認になった。Ⅵ価のウランの化合物は電子顕微鏡写真によると美しい正八面体構造をもっている。一方Ⅳ価のトリウム化合物はブドウ状の結晶型を示す。

3. ウラン(Ⅵ)－ペルオキシ錯体系

ウラン(Ⅵ)－ペルオキシ錯体の安定度定数はウラン(Ⅵ)－炭酸錯体の安定度定数よりもはるかに大きいことが知られており，さらにウラン(Ⅵ)－ペルオキシ化合物も種々のものが合成されている。しかしヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンとのこの錯体の化合物は知られていない。このウラン(Ⅵ)－ペルオキシ錯体のヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)化合物は過酸化水素に重ウラン酸アンモニウムを溶解して得た黄色の溶液にヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンの溶液を加えることによって簡単に得られる。しかし過酸化水素分解による泡の発生が多い。そのために沈殿は低温で調製し，素早く分離することが必要である。沈殿の色は，はじめの黄褐色から時間とともに暗褐色に変化する。十分に乾燥した化合物の組成は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 [\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。一方沈殿生成直後のものは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 [\text{UO}_2(\text{O}_2)_2]_3 n \text{H}_2\text{O}$ の組成である。このことは時間の経過によって1個のペルオキシが分解して2個のOH基に変化することを示す。ウランに結合する2個のペルオキシ基が同じ結合様式であるなら，同時に2個のペルオキシ基が分解するはずであるから，1個のペルオキシ基の分解は2個のペルオキシ基の結合様式の相異を示す。十分に乾燥後の試料の赤外スペクトル分析は三角型のペルオキシ結合に属する振動バンドを示さない。そのために分解しない1個のペルオキシ基は架橋構造であり，分解するものは三角型構造になる。以上のことからウラン(Ⅵ)－ペルオキシ錯体は二核錯体であることを考えられる。化学式は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 [(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ で表わされ，正方晶系 $a = 7.18\text{\AA}$ $c = 13.02\text{\AA}$ を有する。

4. アクチニド元素 - 酒石酸錯体系

アクチニド元素の酒石酸錯体は、アクチニド元素の中で錯形成反応の研究が数多く行われているものの一つである。溶液中のトリウム(Ⅳ) - 酒石酸錯体では施光度変化測定から酒石酸の二個の水酸基の一個が解離し、トリウムに配位していることが仮定されている。酒石酸錯体とヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオン反応では条件を選べばアクチニド元素のⅢ, Ⅳ, Ⅵ価錯体の沈殿が得られる。Ⅲ価のアメリシウム、ネオジムの沈殿は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ⅳ価のプルトニウム、トリウムの沈殿は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot [\text{Me}(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ⅵ価のウランの沈殿は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{UO}_2(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である。酒石酸濃度、沈殿剤濃度、pH 値により沈殿の収量は変化する。いずれの酸化状態の場合にも加水分解の影響を受けなければ、高い pH 値が沈殿の生成には適している。沈殿中の酒石酸：アクチニド元素のモル比は酸化状態、アクチニド元素の種類に関係なく 2 : 1 である。さらに酒石酸と水酸基の数 1 個だけ異なる構造をもつリンゴ酸では、ウラン(Ⅵ)の沈殿だけが得られる。この二つの結果からⅣ価のアクチニド元素の沈殿でだけ酒石酸の 1 個の水素イオンが解離し、その酸素原子が中心金属に結合していると考えられた。Ⅲ価、Ⅵ価のアクチニド元素の沈殿において、酒石酸は二座配位子であり、Ⅳ価の沈殿において、酒石酸は三座配位子として作用すると考えられる。なおネオジムの実験では、酒石酸と硫酸イオンの混合系において $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_5[\text{Nd}(\text{tart})_2(\text{SO}_4)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の沈殿が得られた。この化合物の生成速度は非常に遅い。

5. アクチニド元素 - 炭酸錯体系、アクチニド元素 - 硫酸錯体系のアクチニド元素定量への応用
ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンのこの二つの錯体系から水に難溶の沈殿が得られることは 1, 2 で述べた。その性質を利用してトリウム - 炭酸錯体系でトリウムの重量分析、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンを Co-60 でラベルして、トリウムの放射分析、トリウム、プルトニウム(Ⅳ) - 硫酸錯体系でトリウム、プルトニウムの重量分析、トリウム、ウラン(Ⅵ) - 硫酸錯体系でトリウム、ウランの放射分析を行った。重量分析では ± 3 % 以内の誤差で定量できる。放射分析では ~ 15 μg までのトリウム、~ 250 μg までのウランが ± 10 % の精度で定量できる。放射分析でアクチニド元素の量が少なくなるにつれて、誤差が大きくなる。これは沈殿取扱上のロス、沈殿の溶解度、放射能測定に伴う統計的誤差の影響があらわれてくることによる。この定量分析法は沈殿を 1 時間ほど乾燥するだけで短時間で行えること、トリウム、ウラン、プルトニウムの沈殿に対する比が 0.25 ~ 0.20 で小さいことが利点である。バリウム等の炭酸イオン、硫酸イオンと難溶の沈殿を生成するもの、鉄のように炭酸イオン中で水酸化物の沈殿を生じるもの、ベリリウムのように炭酸錯体がヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンにより沈殿するものは、妨害する。そのため、あらかじめ分離しておく必要がある。

6. アクチニド元素 - シュウ酸錯体系

シュウ酸イオンはヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオンと難溶性の塩を形成する。そのため沈殿剤としてヘキサウレクロム(Ⅲ)塩を使用した。この系ではⅣ価のアクチニド元素のみが緑色の沈殿を生成する。トリウムとプルトニウム(Ⅳ)を比較するために、シュウ酸濃度、沈殿剤濃度の関

数として上澄液中に沈殿しないで残るトリウム，プルトニウムの量を測定した。その結果，沈殿剤の濃度増加とともに上澄液中のトリウム，プルトニウムの量は減少するという相い似た沈殿曲線を示す。しかし絶対量はプルトニウムの方が10.0倍ほどトリウムよりも大きい。トリウム，ウラン(IV)の沈殿は $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]_2 [\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であり，プルトニウム(IV)は $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]_4 [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である。X線回析パターンもトリウムとウラン(IV)は同形であることを示し，プルトニウム(IV)化合物パターンはそれらと異っている。このトリウム，ウラン(IV)とプルトニウム(IV)間の沈殿挙動，組成の相違はトリウム・ウラン，プルトニウムのイオン半径の違いに基いていると考えられる。

論文審査結果の要旨

本研究はトリウム，ウラン，ネプツニウム，プルトニウムおよびアメリシウムの炭酸-，硫酸-，およびシウ酸錯体などを多価コバルトあるいはクロムカチオンにより沈澱させる方法により種々の条件で研究を行ない新しい多くの知見を得ている。

即ち従来知られているトリウム，ウラン(VI)の炭酸錯体に対してプルトニウム(IV)が同様に沈澱を作り X線回折のパターンからその構造が解析された。

硫酸錯体については硫酸イオンの錯形成能力は炭酸イオンよりはるかに劣り，IV価のトリウム，プルトニウム，VI価のウラン，ネプツニウム，プルトニウム，アメリシウムについて沈澱が得られる。同一酸化状態の各種のアクチノイド元素から得られた沈澱の間には X線回折から同形の関係があることが確認された。又その結晶構造が決定された。又新たにヘキサアンミンコバルト(III)イオンとの各種アクチノイド元素の錯体を見出し，その性質が研究された。

酒石酸錯体については酸化状態，アクチノイド元素の種類に無関係に酒石酸とアクチノイド元素のモル比は 2 : 1 であり，その結合の様式が検討された。これら炭酸-，および硫酸錯体のアクチノイド錯体が難溶性である点を利用し，それら元素の分離定量への応用が計られた。

かように多くの実験上の困難を克服して種々の錯化合物を合成し，その性質を赤外吸収スペクトル，X線回折，電子顕微鏡，旋光度測定等から検討し明らかにしている。

よって本論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。